123. R. von Rothenburg: Hydrazinhydrat auf Cyanessigester und Malonitril.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

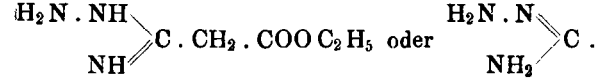
(Eingegangen am 1. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Dass Hydrazine mit Cyanderivaten additionell reagiren, ist eine lange bekannte und oftmals studirte Reaction; auch das Hydrazinhydrat zeigt diese Additionsfähigkeit [1]).

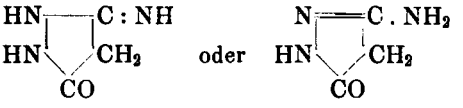
Von besonderem Interesse musste das Studium solcher Additionen von Hydrazinen an Cyanderivate sein, bei denen die Möglichkeit einer Ringschliessung gegeben war. Ich habe daher die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Cyanessigester, $N \vdots C . CH_2 . COOC_2H_5$ und Malonitril, $N \vdots C . CH_2 . C \vdots N$, studirt.

Cyanessigester könnte ausser, dass seine Cyangruppe unter Addition mit Hydrazinhydrat reagirt, auch in der Weise auf letzteres einwirken, wie im Allgemeinen aus Säureestern Säurehydrazide hervorgehen. Hier könnte also Cyanacetylhydrazin, $N \vdots C . CH_2 . CONHNH_2$, entstehen.

Die Addition des Hydrazins an die Cyangruppe dagegen würde zu Körpern wie



führen, welche unter Alkoholabspaltung in Pyrazolonderivate übergehen könnten, in Verbindungen von der Constitution



(3) Imidopyrazolidon (3) Amidopyrazolon.

Von diesen dürfte besonders letzteres wegen seiner zu erwartenden Eigenschaften und Umsetzungen von grossem Interesse sein.

Thatsächlich verläuft die Reaction aber so, dass einfach das Hydrazid der Cyanessigsäure gebildet wird:

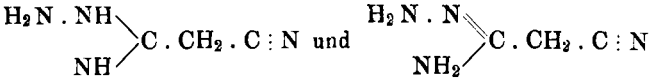
$$N \vdots C . CH_2 . COOC_2H_5 + N_2H_4, H_2O = N \vdots C . CH_2 . CONHNH_2 + C_2H_5OH + H_2O.$$

Eine Ueberführung des Hydrazids in die mit ihm isomeren Pyrazolonderivate ist bisher nicht gelungen, doch werden diese Versuche fortgesetzt.

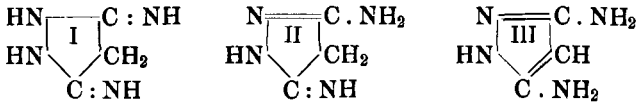
[1]) G. M. Dedichen, Inauguraldissertation, Kiel 1894. Vergl. auch A. Angeli, diese Berichte 26, Ref. 819.

Anders verhält sich Malonitril gegen Hydrazinhydrat. Während Cyanessigester nur mit Hydrazinhydrat (s. u.) nicht auch mit Hydrazinacetat reagirt, wirkt Malonitril auf beide ein.

Gedachte Reactionen könnten zu folgenden Resultaten führen; Es entsteht

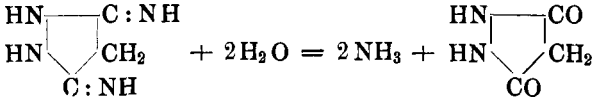


und weiter durch Ringschliessung:

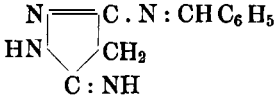


(3.5) Diimido-pyrazolidin. (3) Amido (5) Imido-pyrazolin. (3.5) Diamido-pyrazol.

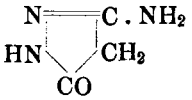
I dürfte beim Schütteln in wässriger Lösung keine Benzaldehydcondensation geben und müsste bei Aufnahme von Wasser unter Ammoniakabspaltung in (3) Ketopyrazolidon übergehen:



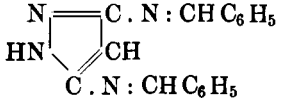
II müsste sich mit einem Molekül Benzaldehyd zu



vereinigen lassen und unter Ammoniakabspaltung

(3) Amidopyrazolon, 

liefern können, während das Diamidopyrazol III sich mit 2 Molekülen Benzaldehyd zu



vereinigen müsste.

Das Letztere ist in der That der Fall; die Reaction verläuft unter Bildung eines Diamidopyrazols. Die grosse Oxydationsfähigkeit des letzteren erschwert die Untersuchung bedeutend.

Was die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Cyanessigester und Malonitril anbelangt, so gelang es mir nicht, den ersteren zur Reaction zu bringen, weder unter denselben Bedingungen, unter denen Hydrazin-

hydrat auf diese Körper einwirkt, noch beim directen Erhitzen von Cyanessigester und Phenylhydrazin bis zum Sieden des Gemisches. Malonitril reagirt dagegen leicht mit Phenylhydrazin wie mit Hydrazinhydrat und Hydrazinacetat.

Hydrazinhydrat und Cyanessigsäureäthylester.

Cyanacetylhydrazin, $N : C . CH_2 . CONHNH_2$.

Cyanessigester reagirt sehr energisch beim Mischen mit Hydrazinhydrat, weshalb man praktisch zu Cyanessigester (1 Mol. 22.6 g) mit der fünffachen Menge Alkohol gemischt, langsam Hydrazinhydrat (1 Mol. 10 g) zufügt, wobei intensive Erwärmung eintritt, und dann noch etwa eine Stunde am Rückflusskühler kocht. Ein grosser Theil des neuen Körpers scheidet sich direct beim Erkalten aus; den Rest gewinnt man durch Eindampfen. Das Product ist einheitlich und die Ausbeute fast quantitativ.

Cyanacetylhydrazin ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Aether. Man erhält es aus Alkohol in farblosen, prächtigen, derben Krystallprismen vom Schmelzpunkt 114.5—115°.

In Alkalien, Alkalicarbonaten und in Säuren löst sie sich unzersetzt in der Kälte. Beim Erhitzen mit Säuren und Alkalien zerfällt es in Hydrazin resp. Salze desselben, Malonsäure und Ammoniak:

$$N : C . CH_2 . CONHNH_2 + 4H_2O = NH_3 + HOOC . CH_2 . COOH + N_2H_4, H_2O.$$

Die Spaltungsproducte wurden nachgewiesen und identificirt.

Mit Hydrazinacetat lässt sich die Substanz ebenso wenig erhalten, wie mit Phenylhydrazin das entsprechende Phenylhydrazid.

Analyse: Ber. für $C_3H_5N_3O$.

Procente:	C 36.4,	H 5.1,	N 42.4,	O 16.1.
Gef. »	» 35.6, 36.1,	» 5.3, 5.2,	» 42.6, 41.9,	» 16.5, 15.8.

Die Substanz zeigt hervorragende Schwerverbrennlichkeit, noch mehr ihr Benzalderivat, das nur mit Bleichromat brauchbare Analysen lieferte. Das procentisch gleich zusammengesetzte Amidopyrazolon liegt nicht vor, denn die Substanz zeigt nicht die charakteristischen Pyrazolonreactionen (Eisenchlorid-, Nitrit-, Diazobenzolreaction), sondern die Eigenschaften der Säurehydrazide.

Cyanacetyl-Benzalhydrazin, $N : C . CH_2 . CONHN : CHC_6H_5$.

Aus dem Hydrazin durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Benzaldehyd. Weisse Kryställchen oder Blättchen aus Alkohol. Schmp. 174.5°.

Säuren oder Alkalien spalten beim Erhitzen in Ammoniak, Malonsäure, Hydrazin und Benzaldehyd.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_3O$.

Procente: O 64.2, H 4.8, N 22.4, O 8.6,
Gef. » » 63.6, » 5.3, 5.2, » 22.8, » 8.3.

Cyanacetyl-Isopropylenhydrazin,

$$N:C.CH_2.CONHN:C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Man löst Cyanacetylhydrazin in Aceton in der Hitze; das Product scheidet sich beim Erkalten in Büscheln grosser, farbloser, flacher Nadeln vom Schmelzpunkt 152° aus.

Heisse Säuren und Alkalien spalten es analog dem Benzalproduct.

Analyse: Ber. für $C_6H_9N_3O$.

Procente: N 30.2.
Proc. » » 30.5.

Cyanacetyl-Orthooxybenzalhydrazin.

$$N:C.CH_2.CONHN:CHC_6H_4.OH.$$

Beim Auflösen des Hydrazins in einer alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd. Kleine gelbliche Nädelchen aus Alkohol. Schmelzpunkt 169°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_3O_2$.

Procente: N 20.7.
Gef. « » 21.0.

Cyanacetylhydrazon-Brenztraubensäureäthylester.

$$N:C.CH_2.CONH.N:C<\begin{matrix}CH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

Analog dem vorigen mit einer alkoholischen Lösung von Brenztraubensäureäthylester darzustellen. Schmelzpunkt 144°. Körnige Krystalle aus Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_3O_3$.

Procente: N 21.3.
Gef. » » 21.2.

Cyanacetylhydrazon-Acetessigsäureäthylester.

$$N:C.CH_2.CONH.N:C<\begin{matrix}CH_3\\CH_2.COOC_2H_5\end{matrix}.$$

Aus dem Hydrazin beim Erhitzen mit Acetessigester im Wasserbade. Verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 98° aus Weingeist.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}N_3O_3$.

Procente: N 19.9.
Gef. » » 20.3.

Cyanacetyl-Acetylhydrazin.

$$N:C.CH_2.CONH:NH.CO.CH_3.$$

Entsteht beim Uebergiessen des Hydrazins mit Essigsäureanhydrid unter starkem spontanem Erhitzen. Krystallwarzen aus Alkohol. Schmelzpunkt 172°.

Analyse: Ber. für $C_5H_7N_3O_2$.

Procente: N 29.9.

Gef. » « 30.4.

Cyanacetyl-Benzolsulfonylhydrazin.

$N:C.CH_2.CONHNH.SO_2C_6H_5$.

Aus dem Hydrazin mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge. Fällt zuerst als Oel, Krystalle aus Alkohol. Schmelzpunkt 176°.

Analyse: Ber. für $C_9H_9N_3SO_3$.

Procente: N 17.6.

Gef. » » 18.0.

Versuche Cyanacetylhydrazin in ein Pyrazolon überzuführen.

Alle Versuche, das Cyanacetylhydrazin in ein Imidopyrazolidon überzuführen resp. in ein Amidopyrazolon, misslangen. Die Substanz blieb unterhalb ihres Schmelzpunktes unverändert, verkohlte aber völlig, schon wenn man kurze Zeit einige Grade darüber erhitzte.

Unterwarf man demselben Verfahren das Acetessigesterderivat, so ging es schon bei Wasserbadhitze über in

symm. Dicyanacetylhydrazin[1]).

$N:C.CH_2CONH.NH.COCH_2.C:N$,

welches auch mittels Jod aus dem einfachen Hydrazin erhalten werden kann. Es ist ein körnig-krystallines Pulver, das bei 162° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_6H_6N_4O_2$.

Procente: N 33.7.

Gef. » » 34.0.

Gelegentlich habe ich Diazobenzolchlorid auf Cyanessigester in alkalischer Lösung wirken lassen. Da das erhaltene Product, rothe Kryställchen aus Alkohol, Schmelzpunkt 156°, ein Formazylderivat sein dürfte, habe ich die bezüglichen Versuche nicht fortgesetzt.

Formazylcyanid?

$$N:C.C\begin{cases} N.NHC_6H_5 \\ N:NC_6H_5 \end{cases}$$

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_3$.

Procente: N 29.6.

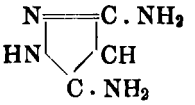
Gef. » » 29.3.

---

[1]) vergl. O. Trachmann, Ueber Nitrobenzoylhydrazine, Dissertation, Kiel 1893.

Hydrazinhydrat und Malonitril.

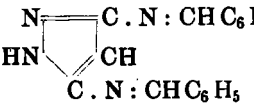
(3, 5)-Diamidopyrazol.



Entsteht aus Hydrazinhydrat und Hydrazinacetat mit Malonitril schon in der Kälte unter geringer Erwärmung. Es bildet ein dunkelbraunes Oel und konnte bisher weder fest noch in reinem Zustande erhalten werden, sondern nur in Gestalt von Derivaten.

Eisenchlorid bildet schon in der Kälte einen violetten, sehr schwer löslichen Farbstoff.

(3, 5)-Dibenzaldiamidopyrazol.



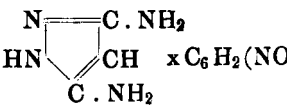
Mittels Benzaldehyd aus der verdünnten alkoholischen Lösung des Pyrazols als körniger Niederschlag gefällt. Schlecht krystallisirend, zersetzt sich bei etwa 170°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}N_4$.

Procente: N 20.4.

Gef. » » 20.2.

(3, 5)-Diamidopyrazol-Pikrat.



Bildet röthliche Blättchen, die sich bei 230—240° bräunen und erst jenseits 250° zersetzen.

Die geringe rein erhaltene Menge gestattete keine Analyse.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch das bisher noch nicht erhaltene

Hydrazin-Pikrat

$N_2H_4 . C_6H_2(NO_2)_3OH$

dargestellt. Fügt man zu einer verdünnten alkoholischen Lösung von Hydrazin resp. einem Salze desselben eine alkoholische Pikrinsäurelösung, so schiessen nach einiger Zeit prächtige, hellgelbe Nadeln des Hydrazinpikrates an, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 184° schmelzen. Dieselben sind bedeutend schwerer löslich als Phenylhydrazinpicrat, explodiren nicht, wenn man sie auf dem Platinblech erhitzt und sind sehr charakteristisch für das Diamid.

Analyse: Ber. für $C_6H_7N_5O_7$.

Procente: N 26.8.

Gef. » » 26.3, 26.6.

Das weitere Studium der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Cyangruppe war ich wegen Uebergangs in die Technik gezwungen abzubrechen, jedoch werden die Versuche im Laboratorium der Universität Kiel fortgesetzt werden.

---

124. R. v. Rothenburg: Säureimide und Hydrazinhydrat.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität zu Kiel.]

(Eingeg. am 1. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Während die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Säureester, Amide, Azoimide und Halogenide recht genau studirt worden ist, ist dies bislang in Bezug auf die Imide noch nicht der Fall, weshalb die Einwirkung von Diammoniumhydrat auf Phtalimid und Succinimid geprüft wurde.

(*n*)-Amidophtalimid, $C_6H_4\begin{cases}C:N.NH_2\\ >O\\ CO\end{cases} = C_8H_6N_2O_2$.

Beim Kochen äquivalenter Mengen von Phtalimid und Hydrazinhydrat oder Acetat in alkoholischer Lösung. Weisses sehr schwer lösliches Pulver. Schmp. 250—251°.

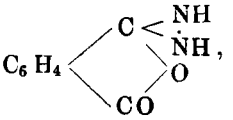
Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O_2$.

Procente: C 59.3, H 3.7, N 17.3, O 19.7.

Gef. » » 59.0, » 7.1, » 17,2, » 19,7.

Der Körper ist isomer mit Phtalylhydrazin $C_6H_3<\begin{matrix}CO.NH\\ CO.NH\end{matrix}$ [1]

und ebenso verschieden von einem möglichen Hydraziphtalyl von der Zusammensetsung



denn er bildet überaus leicht mit Benzaldehyd das

(*n*)-Benzalamidophtalimid, $C_6H_4\begin{cases}C=N.N:CHC_6H_5\\ >O\\ CO\end{cases} = C_{15}H_{10}N_2O_2$,

welches schon beim Schütteln in wässriger Lösung entsteht. Dasselbe ist fast ganz unlöslich und bei 250° noch völlig unverändert.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_2$.

Procente: N 11.2.

Gef. » » 11.1.

[1]) H. A. Foersterling, Dissertation, Kiel 1894.